

Zur Kenntnis der Ammoniaksynthese am doppelt verstärkten Kontakt

von

ROLAND PUTZAR

1961

Zur Kenntnis der Ammoniaksynthese am doppelt

verstärkten Kontakt.

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München



vorgelegt
von
Roland Putzar
aus
Lauban/Schlesien

Dezember 1960



1. Berichterstatter: Prof. Dr. G.M. Schwab

2. Berichterstatter: Prof. Dr. E. Wiberg

Tag der mündlichen Prüfung: 10. Mai 1961

Ich danke meinen Eltern für
Ermöglichung des Studiums.

Meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. G.-M. S c h w a b

bin ich für Überlassung des interessanten Themas,
sowie freundlichen Rat, zu großem Dank verpflichtet.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

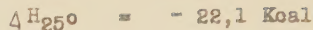
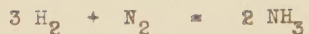
I) Allgemeiner Teil.

A) Einleitung.

Der Ammoniakkontakt hat seit Beginn der Katalyseforschung eine entscheidende Rolle gespielt. Er war der erste Katalysator, der systematisch entwickelt und vielfach analysiert wurde. Liebig erkannte schon vor mehr als 100 Jahren die Bedeutung gebundenen Stickstoffs für Düngezwecke und erweckte damit das Interesse von Industrie und Forschung. Doch erst ab 1900 konnten fruchtbare Arbeiten auf diesem Gebiet unternommen werden, weil nun die physikalische Chemie weit genug entwickelt war, um den Experimenten eine Grundlage zu liefern.

Im ersten Jahrzehnt dieses Jahrhunderts unternahm die BASF Versuche, in denen Luftstickstoff an Metalle gebunden und anschließend zur Reaktion mit Wasserstoff gebracht wurden. Diese Methode führte nicht weiter, aber als Nebenresultat stellte sich heraus, daß Zusatz bestimmter Salze die Ausbeute erhöhte. Dadurch wurde später die Entwicklung von Mischkontakten angeregt.

Ein großer Fortschritt auf dem Weg zur Ammoniaksynthese war ab 1904 die wissenschaftliche Untersuchung des Ammoniakgleichgewichtes durch Haber, der als erster die Gleichgewichtskonstanten bei verschiedenen Temperaturen bestimmte. Dasselbe tat etwas später Nernst, der zu genaueren Ergebnissen gelangte, indem er die Ausbeute - und damit die Messgenauigkeit - erhöhte. Dies erreichte er durch Anwenden des Le Chatelier'schen Prinzips, das eine Reaktion wie die Ammoniaksynthese bei hohem Druck nach rechts verschiebt.



Die Versuche von Haber und Nernst zeigen weiterhin, daß bei tiefer Temperatur am meisten Ammoniak im Gleichgewicht vorliegt - gen muß.

Nachdem in der Thermodynamik Klarheit geschaffen war, mußte als nächstes das Verfahren technisch verbessert und ein bei tieferer Temperatur arbeitender Katalysator gefunden werden. Mittasch in der BASF führte Reihenversuche aus, um einen billigen und in der Aktivität günstigen Katalysator zu finden. 1910 konnten die Versuche mit Erfolg beendet werden, nachdem man einen Eisenmischkontakt herausgefunden hatte, der den Anforderungen entsprach. Das Material bestand aus Eisen, Aluminiumoxyd und kleinen Mengen Kaliumoxyd (Lit.1).

In den folgenden Jahrzehnten untersuchte man an verschiedenen Forschungsinstituten den Katalysator, um den Ursachen der Katalyse selbst näher zu kommen. Man fand dabei durch Röntgenstrukturanalyse und BET-Messungen interessante Ergebnisse über die Verteilung der Komponenten und Oberflächenstruktur, die im nächsten Kapitel behandelt werden.

Durch die Entwicklung der Festkörperphysik durch Sommerfeld, Schottky, Wagner, Hauffe und viele andere ergaben sich neue Gesichtspunkte für die heterogene Katalyse, besonders aus der Halbleiterphysik. Weiterhin war ein entscheidender Schritt der Gedanke der elektronischen Wechselwirkung zwischen Substrat und Kontakt von Schwab. Er fand einen Zusammenhang zwischen Elektronenkonzentration im Leitungsband des Festkörpers und der für die Reaktion benötigten Aktivierungsenergie. Dabei versteht man unter dem Begriff "Leitungsband" bei Festkörpern, wie zum Beispiel bei Metallen und Halbleitern, den energetischen Aufenthaltsbereich

der quasifreien Leitungselektronen. Diese Elektronen sind an der Chemisorptionsbindung mit dem Substrat beteiligt; die Breite und der Auffüllungsgrad des Bandes haben Einfluß auf die Festigkeit der Bindung.

Erfahrungsgemäß sind die Metalle der Nebengruppen des Periodensystems gute Katalysatoren. Eisen, Kobalt und Nickel haben nicht aufgefüllte d-Niveaus, die sich mit den darüber liegenden s-Niveaus überlappen. Dadurch entsteht ein großer Impulsbereich, der noch frei ist für eine Elektronenaufnahme beim Zustandekommen einer Chemisorptionsbindung.

Man unterscheidet zwei Arten von Reaktionen, die als geschwindigkeitsbestimmender Schritt beim Vorgang der Katalyse maßgeblich sein können. Die erste Art ist die, daß Elektronen des Substrats zum Festkörper hin verschoben werden, um die Bindung zu bilden. Wenn dieser Schritt langsam ist, spricht man von einer Donatorreaktion. Als Beispiel sei die Ameisensäuredehydrierung angeführt. Bei der zweiten Art gehen Elektronen vom Kontakt zum Substrat über. Diese sogenannte Akzeptorreaktion dürfte bei dem entscheidenden Schritt der Ammoniaksynthese vor sich gehen, wo negativ geladene Stickstoffmoleküle an der Oberfläche adsorbiert sind (s.S.13).



Außerdem ist zu beachten, ob bei der Desorption eine geschwindigkeitsbestimmende Hemmung auftritt.

In Arbeiten an diesem Institut konnte gezeigt werden, daß sich die Elektronenkonzentration des Katalysators bei der Aktivierungsenergie verschiedener Reaktionen bemerkbar macht. Die Theorie wurde zunächst an Stoffen erprobt, deren Elektronenkonzentration einfach berechnet und variiert werden kann. Das findet man bei

Legierungen, besonders den Hume-Rothery-Phasen des Silbers, Gold und Kupfers. Dann dehnte man die Untersuchung auch auf die Laves-Phasen der Legierung Kupfer/Magnesium aus und fand hier über - raschenderweise Abweichungen von der Theorie, die dann als ein Effekt des bei der Reaktion gebildeten Magnesiumoxyds erkannt wurden (Lit.2). Die Untersuchung ergab, daß der Halbleiter Magnesiumoxyd die Aktivierungsenergie des Ameisensäurezerfalls von 20 Kcal des reinen Kupfers auf 15 Kcal bei seiner Anwesenheit senkte. Schon vorher waren an reinen Halbleitern katalytische Messungen vorgenommen worden. 1954 führten Schwab und Block Messungen des Stickoxydulzerfalls an Nickeloxyd und Zinkoxyd durch (Lit.3). 1956 prüften Block und Chon die Kohlenmonoxydoxydation an Kobaltoxyd (Lit.4), die eindeutig eine Beziehung zwischen Halbleitung und Aktivierungsenergie ergab. Viel früher hatten Schwab und Schultes einen Vergleich der Oxyde CuO , MgO , Al_2O_3 , ZnO , TiO_2 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 anhand des Stickoxydulzerfalls vorgenommen, der zu dem Resultat führte, daß in der aufgeführten Reihenfolge Aktivitätsabnahme zu beobachten war (Lit.5). Später haben Hauffe u.M. eine Deutung der Ergebnisse darin gefunden, daß diese Reaktion durch die Desorption des abgespaltenen Sauerstoffs in der Reaktionsgeschwindigkeit gehemmt wird. Die Desorption des Sauerstoffs geht um so schneller, je leichter die Bindungselektronen vom Katalysator aufgenommen werden. Hierzu sind p-Leiter besonders geeignet, bei denen die Zahl der Elektronenakzeptoren möglichst groß ist (Lit.5a).

Davon angeregt untersuchten Schwab und Schultze (Lit.6, 7) das Metall/Halbleitersystem Nickel/Aluminiumoxyd, das eine gleich - laufende Beeinflussung (s.a.Lit.2) zu niedrigeren Aktivierungsenergien zeigte. Es ergab sich außerdem ein Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit des Halbleiters und dem Ausmaß der Senkung der Ak -

tivierungsenergie des Metalls. Schultze änderte das Leitungsvermögen des Aluminiumoxyds, indem er höher- und niederwertige Oxyde, die in das Gitter eingebaut wurden, zumischte. Dieser sogenannte Dotierungseffekt wies auf den Einfluß der Elektronenkonzentration des verwendeten Halbleiters auf die Metalle bei der heterogenen Katalyse hin.

Schon lange vor diesen neuesten Erfahrungen hatten Mittasch und später Emmett und Brunauer (Lit.8) festgestellt, daß die Oxyde die Wirksamkeit des Kontaktes unverhältnismäßig stark heraufsetzten, was nicht allein mit der vergrößerten Oberfläche erklärt werden konnte. Dieselben Katalysatoren wurden auch von Schwab und Putzar anhand des Ameisensäurezerfalls untersucht und ein starker Einfluß der Dotierung des Aluminiumoxyds auf die Aktivierungsenergie der Reaktion gefunden (Lit.28).

Nachdem nun Schwab diese synergetische Verstärkung als Dotierungseffekt am Halbleiter erkannt hatte, wurde eine neue Untersuchung des Ammoniakkontaktes mittels der Ammoniaksynthese unter diesem Gesichtspunkt interessant. Es lag nahe anzunehmen, daß das halbleitende Aluminiumoxyd durch das zu etwa 1% zugemischte Kaliumoxyd in seiner Leitfähigkeit verändert wird und daß hierauf die Wirkung des Kaliums beruht. Das zu untersuchen sollte Inhalt vorliegender Arbeit sein.

B) Frühere Versuche zur Struktur und zum Mechanismus der

Ammoniaksynthese. +)

Emmett u.M. untersuchten nach der BET-Methode die Oberfläche des reduzierten doppelt verstärkten Katalysators, indem sie mit verschiedenen Gasen, wie Stickstoff, Kohlenmonoxyd und Kohlendioxyd,

+) (Lit.8, 9, 10, 11)

die Oberfläche bestimmten. Kohlenmonoxyd adsorbiert sich an der freien Eisenoberfläche, während Stickstoff die Gesamtfläche einzunehmen vermag. Danach sollen die Oxyde fast ausschließlich auf der Oberfläche der Kristallite sitzen. Eisen nimmt bei manchen Proben nur noch 30 - 40% der Oberfläche ein. Obwohl diese Proben gegenüber solchen aus reinem Eisen oft kleinere Oberflächen besaßen, zeigten sie trotzdem höhere Aktivität.

In diesem Zusammenhang sind auch neueste unveröffentlichte Arbeiten von Kölbel, Berlin und Krabetz in der BASF interessant.

Kölbel untersuchte den Einfluß von Kaliumoxyd auf Eisen und fand bei Zuschlag von 0,2 und 0,6% K_2CO_3 eine strukturelle Begünstigung, solange der Katalysator nicht mehr als 400° C ausgesetzt war. Zugleich zeigte die Testreaktion (Fischer-Tropsch-Synthese) ein Maximum der Aktivität und Selektivität. Krabetz prüfte den Einfluß des Kaliumoxydzuschlages zu Eisen/Aluminiumoxyd und fand eine Senkung der Aktivierungsenergie der Ammoniaksynthese. Gleichlaufend wurden BET-Messungen mit CO_2 ausgeführt, die das auf der Eisenoberfläche sitzende Kaliumoxyd erfaßten. Krabetz fand einen Zusammenhang zwischen der auf der Eisenoberfläche bei -80° C adsorbierten CO_2 -Menge und dem Ausmaß der Senkung der Aktivierungsenergie.

Aus Versuchen mit Röntgenstrahlen geht hervor, daß die an der Oberfläche sitzenden Oxyde eine so dünne Schicht bilden, daß die Strahlen sie ungehindert durchdringen konnten. Aus den aufgenommenen Linien erkannte man bei Vergleich mit reinem Armco-Eisen genau den gleichen Gitterabstand. Die Kristallite bestehen also aus reinem Eisen, besonders im Inneren.

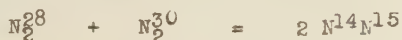
Ermittlungen nach derselben Methode am unreduzierten Kontakt zeigten, daß das reine Spinellgitter des Fe_3O_4 vorliegt. Die Zuschläge müssen sich also hierin völlig unter Mischspinellbil-

dung gelöst haben. Diese Arbeit von Wyckoff und Crittenden (Lit.12) wird durch eine weitere von Mittasch und Keunecke (Lit.13) ergänzt, die gefunden haben, daß die Aktivität des Kontaktes mit zunehmender Lösung der Spinelle zu einer einzigen Phase steigt.

Je schwerer reduzierbar die entstandenen Mischkristalle sind, umso bessere katalytische Aktivität entwickeln sie. Das zeigt die besondere katalytische Wirksamkeit der Bereiche, wo Mischspinnelle vorlagen. Bei diesen Kontakten werden Reduktionszeiten von 20 bis 100 Stunden benötigt. Im fertig reduzierten Katalysator befindet sich in der Übergangszone von Eisen zu den Oxyden das Eisen in feiner Verteilung im Aluminiumoxyd. Das ist wichtig, wenn man den Einfluß des Halbleiters auf die Reaktion betrachtet. In diesen Bereichen ist ein Ausgleich der Elektronenkonzentration möglich (Schema 1).

Zur Klärung des Mechanismus dienten Messungen der Kinetik, unter denen besondere Bedeutung der Gleichung von Temkin und Pyshev zukommt (Lit.14). Diese Gleichung wurde später von Brill (Lit.15), sowie Schwab und Krabetz und Peters und Krabetz (Lit.16) noch auf spezielle Reaktionsbedingungen ausgedehnt und dafür abgeändert.

Eine Reihe von Arbeiten befaßt sich mit dem zu aktivierenden Stickstoff. Bokhoven und Gorgels (Lit.17) versuchten durch Messen der Stöchiometriezahl der Ammoniaksynthese mit Hilfe von N^{15} zu beweisen, daß die Stickstoffadsorption, die ja mit der Stickstoffaktivierung eng zusammenhängt, der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Weitere Autoren treten hierfür ebenfalls ein (Lit.11). Kummer und Emmett (Lit.18), sowie Taylor und McGeer (Lit.19) zeigen an der Reaktion



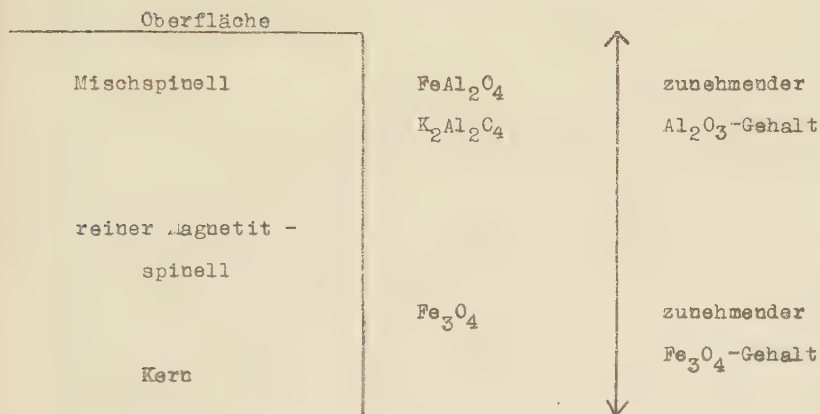
eine gute Aktivierung des chemisorbierten Stickstoffs oberhalb 500°C , wo die Reaktion schnell verläuft. Beide Arbeiten sprechen übereinstimmend von einer Beschleunigung durch Wasserstoffzugabe und Hemmung durch Sauerstoffanwesenheit. Demnach ist eine Eisenoberfläche, die Wasserstoff adsorbiert hat, besonders gut zur Aktivierung des Stickstoffs geeignet. Das Ergebnis hat eine gewisse Ähnlichkeit mit den schon länger zurückliegenden Versuchen von Mittasch, der zu Eisen Natrium und Kalium als Hydroxyde zugab und besonders bei Kalium eine starke Aktivitätserhöhung feststellte (Lit.9).

Über die Art der Chemisorption des Stickstoffs an Eisen geben Arbeiten von Suhrmann (Lit.20) und Bokhoven, van Heerden, Westrik und Zwietering (Lit.21) Auskunft, in denen dargelegt wird, daß Stickstoff als negativer Dipol an der Eisenoberfläche haftet, während Wasserstoff und Ammoniak als positive Teilchen adsorbiert sind. Auch eine weitere Messung von Suhrmann (Lit. 22) mit dem zu Stickstoff isosteren Kohlenmonoxyd an Nickel deutet auf einen Elektronenübergang vom Metall zum Substrat hin. In der Arbeit von Schwab und Krabetz (Lit.23) schließlich wird vermutet, daß auf Eisen sitzendes Kalium positiv geladen ist.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß sich die Ansicht durchgesetzt hat, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der Ammoniaksynthese die Stickstoffchemisorption ist, die mit der Aktivierung der sonst so reaktionsträgen Stickstoffmolekel eng zusammenhängt. Zur Chemisorptionsbindung werden Elektronen aus dem Metall zur Verfügung gestellt, sodaß ein negativer Dipol entsteht. Nach Frankenbourg (Lit.10, 24) muß sich nicht unbedingt ein Eisennitrid mit atomar angelagertem Stickstoff bilden, sondern nur eine mittelfeste Bindung, die für weitere Folgereak -

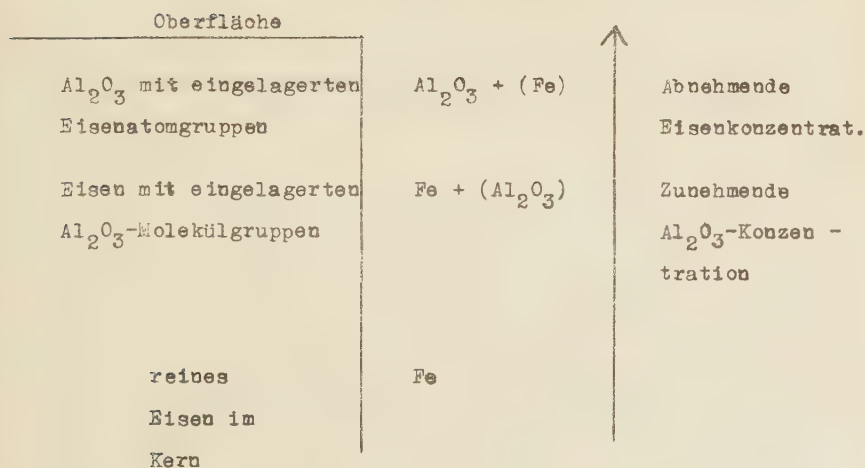
Schema 1

Der Ammoniakkontakt vor der Reduktion.



Der Ammoniakkontakt nach der Reduktion.

(Alles Eisenoxyd soll in Eisen übergegangen sein.)



tionen weich genug ist. Es genügt zu wissen, daß Elektronen an den Stickstoff übergehen und damit die Reduktion des Stickstoffs eingeleitet wird. Da hiermit der Stickstoff zur Weiterreaktion - mit positiv adsorbiertem Wasserstoff - aktiviert wird, und das der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion ist, kann von einer Akzeptorreaktion gesprochen werden.

3) Die Dotierung der Halbleiterkomponente. ⁺⁾

Das als Strukturträger verwendete Aluminiumoxyd ist ein Halbleiter, der von W.Hartmann (Lit.25) nach der Sauerstoffdruckmethode als n-Leiter erkannt wurde. Neuere Arbeiten von Schwab, Foitzik und Beer sprechen für einen Eigenhalbleiter (Lit.26). Je nach Dotierung erhält man einen n- oder p-Leiter. Die Leitfähigkeit nimmt in jedem Fall zu. Die Leitfähigkeit des reinen Aluminiumoxyds beträgt bei 600° C $2 \cdot 10^{-10}$ und bei 500° C ca. $10^{-12} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ (Lit. 26).

Diese Ergebnisse sollen im Sinne der Halbleitertheorie erläutert werden. Im Bändermodell eines Eigenhalbleiters ist das Valenzband voll aufgefüllt. Das darüber liegende Leitungsband ist leer. Jedoch kann die dazwischen liegende verbotene Zone von Elektronen aus dem Valenzband übersprungen werden, wenn diese thermisch angeregt sind und sofern die Zwischenzone nicht allzu breit und damit schwer überspringbar wird. Wenn nun Kalium als niederwertiges Ion auf Aluminiumplätzen eingebaut wird, dann ist es bestrebt, die Bindungsfunktion von Aluminiumionen auszuüben und zieht die fehlenden Elektronen an sich. Es werden also Elektronen verbraucht. Bei einem n-Leiter vermindert sich die Elektronenzahl im Leitungsband. Die Schottky-Einbaugleichung für Kaliumoxyd in Aluminiumoxyd lautet:

⁺⁾ (Lit. 27)



Die Symbole bedeuten:

- = Substitutionsstörstelle
- θ = Elektron
- ⋅ = negative Ladung

Die elektrischen Eigenschaften der Oxyde werden deshalb diskutiert, weil wir in dieser Arbeit prüfen wollen, ob sie auf den Mechanismus der Ammoniaksynthese Einfluß haben. Man darf jedoch nicht übersehen, daß die katalytische Reaktion am Eisen stattfindet und den Oxyden dabei nur eine sekundäre Rolle zufällt. In mehreren Arbeiten ist schon festgestellt worden (Lit.2-7), daß die Halbleiter die Qualität des Metalls, dem sie zugemischt waren, beeinflussen. Es ist ein indirekter Effekt, der umso besser zur Wirkung kommt, je feiner die Komponenten miteinander vermischt sind. Das wird bei der Herstellung des Ammoniakkontaktes in geeigneter Weise erreicht (s.dort).

II) Experimenteller Teil.

A) Experimentelle Grundlagen und Kinetik.

In einer früheren Arbeit an denselben Katalysatoren war bei der Ameisensäuredehydrierung ein Zusammenhang zwischen der Dotierung des Halbleiters und der Aktivierungsenergie der Reaktion gefunden worden (Lit.28). Nun sollte der Einfluß der Kaliumdotierung auf das Aluminiumoxyd bei der Ammoniaksynthese untersucht werden. Wegen des großen apparativen Aufwandes kam die Hochdrucksynthese nicht in Frage. Die Reaktion mußte deshalb bei Normaldruck ausgeführt werden. Damit ging die nach dem Le Chatelier'schen Prinzip bei der Hochdrucksynthese erreichte hohe Ausbeute verloren, und es waren zur Ausbeutebestimmung nur kleinste Mengen Ammoniaks zu erwarten. Zur Erfassung der geringen Ammoniakmengen mußte eine geeignete Messvorrichtung gefunden werden.

Da die Synthese sehr empfindlich gegen vergiftende Gase ist, waren besondere Reinigungsvorrichtungen nötig, obwohl reinste Gase in die Apparatur eingebracht wurden.

Die Messungen wurden im Druckbereich von 660 - 680 Torr ausgeführt.

Die kinetischen Unterlagen, die von Temkin und Pyshev (Lit.14), später von Brill (Lit.15) und Peters und Krabetz (Lit.16) für Synthesen bei 1 Atm. Druck vorliegen, können nicht verwendet werden. In der Grundgleichung

$$\frac{dP_{\text{NH}_3}}{dt} = k_1 P_{\text{N}_2} \left[\frac{P_{\text{H}_2}^3}{P_{\text{NH}_3}^2} \right]^n - k_2 \left[\frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{H}_2}^3} \right]^{1-n}$$

bedeuten k_1 und k_2 die Geschwindigkeitskonstanten der Hin- und Rückreaktion. n ist ein Faktor, der experimentell festgelegt wurde. Diese Gleichung nimmt in der Gegend von $P_{NH_3} = 0$ folgende Form an:

$$dP_{NH_3}/dt = \infty - 0 ,$$

sodaß hier die Gleichung ihren Sinn verliert. Statt dessen können wir für den Bereich geringer Ammoniakausbeuten schreiben:

$$dP_{NH_3}/dt = k \cdot f(P_{N_2}, P_{H_2}) ;$$

Die Ammoniakausbeute wird damit direkt proportional k , da in unserem Experiment P_{H_2} und P_{N_2} konstant gehalten wurden. Für die Temperaturabhängigkeit von k gilt die Arrheniusbeziehung:

$$k = k_0 \cdot e^{-q/RT} ;$$

k ist die Geschwindigkeitskonstante, q die Aktivierungsenergie, R die allgemeine Gaskonstante und T die absolute Temperatur. $\log k_0 = B$ ist eine Größe, die mit q über die Thetaregel zusammenhängt (Lit.29) und heißt der Häufigkeitsfaktor. Er ist von der Oberfläche des verwendeten Kontaktes abhängig und gibt die sich umsetzenden Mole pro cm^2 und pro Sekunde bei $T = \infty$ wider. Zur Bestimmung der Aktivierungsenergie q wird die Gleichung logarithmiert

$$\log k = B - q/RT ;$$

und k und T gemessen. Da k proportional der Ausbeute/Zeiteinheit ist, trägt man den $\log$ (Ausbeute/Zeiteinheit) gegen $1/T$ auf und kann aus der Neigung der Geraden die Aktivierungsenergie berechnen.

Das thermodynamische Gleichgewicht der Reaktion (Lit.30) liegt

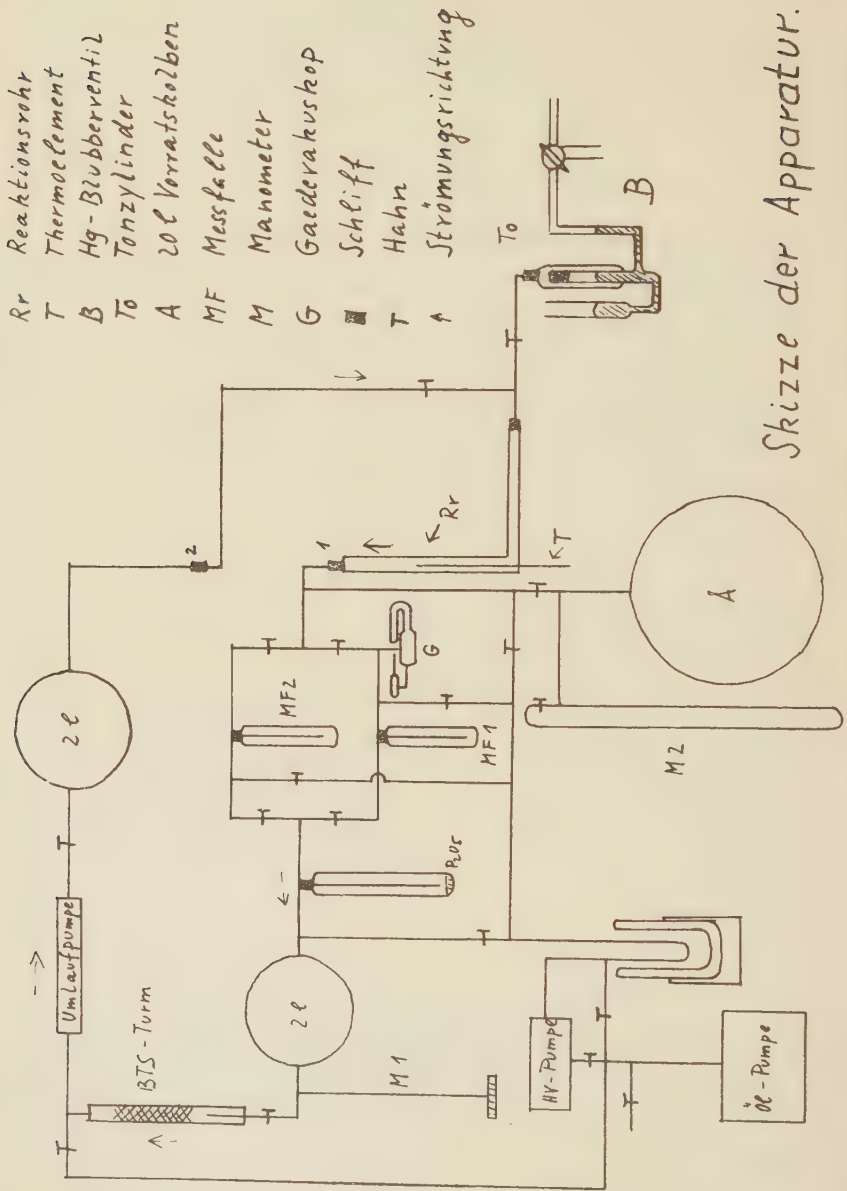


Abbildung 1

Skizze der Apparatur:

zwischen 300 und 400° C bei etwa einem Prozent Ammoniak. Die Messungen bewegten sich weit unterhalb dieser Gleichgewichts - konzentration.

B) Herstellung der Katalysatoren.

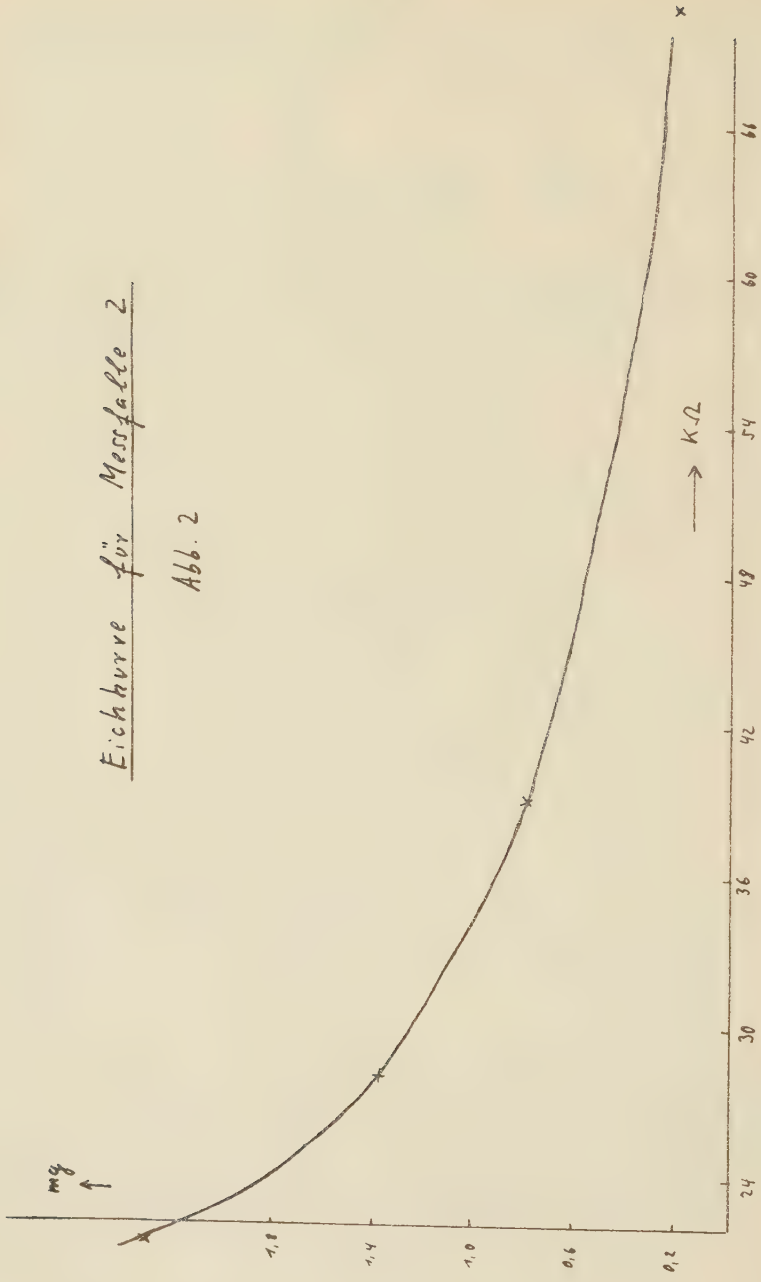
Als Vorbild für die Herstellung der Katalysatoren dienten technische Angaben über den Ammoniakkontakt. Da wir die Dotierung des Aluminiumoxyds untersuchen wollten, wurde zunächst Aluminiumoxyd mit Kaliumoxyd bei ca. 1200° C dotiert, indem die Salzgemische (Aluminiumoxyd + Kaliumcarbonat) nach sorgfältigem Verreiben ohne Eisenzusatz unter Luftzutritt ca. 1 Stunde geglüht wurden. Anschließend mischten wir Eisenpulver zu (Riedel-De Haen, durch Reduktion hergestellt, chemisch rein) und dann wurde unter Luftzutritt und Sauerstoffeinleiten bei derselben Temperatur oxydierend in einem Pythagorasschiffchen zusammengeschmolzen, wobei sich der Mischspinell bildete. Die Katalysatoren wurden alle nach demselben Verfahren hergestellt. Anschließend wurde eine auf etwa 1 - 2 mm Korndurchmesser zerkleinerte Probe in das Ofenrohr gegeben und dann gleich in der Apparatur mit Synthesegas bei ca. 500° C reduziert, bis sich kein Wasserdampf mehr bildete. Die Reduktionszeiten betrugen zwischen 40 und 60 Stunden. Der von Sauerstoff befreite Kontakt war dann messbereit.

C) Aufbau der Apparatur und Messmethode.

Zum Arbeiten unter saubersten Bedingungen wurde eine Vakuumapparatur aus jenaer Glas geblasen. Im wesentlichen baute sich das in sich zu einem Kreis geschlossene System aus Ofenteil, Analy -

Eichkurve für Messfalle 2

Abb. 2



senteil, Gassäuberungsteil, Pumpen und Vorratskolben auf (Abb.1).

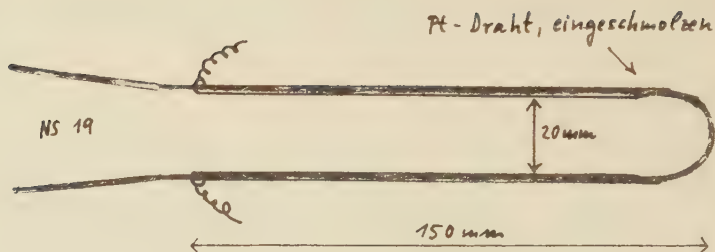
C₁) Der Ofenteil.

Der Ofenteil (Rr) bestand aus Supremaxglas, das den Vorzug der hohen Wärmebeständigkeit besitzt. Außerdem vermeidet es eine störende Glasreaktion, da es eisenfrei ist. Der Ofenteil war durch konaxiale Schliffe 1 und 2 an die Apparatur angeschlossen und konnte für neue Katalysatorfüllungen abgenommen werden. In das Reaktionsrohr war ein Thermoelementröhrchen T eingeführt, womit die Temperatur an dem Katalysator direkt zu messen war.

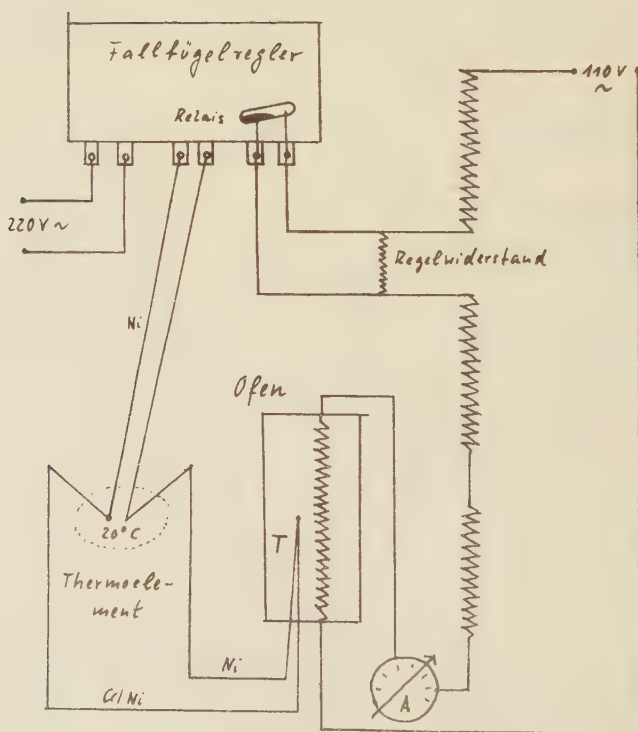
C₂) Der Analysenteil.

Die Ausbeutebestimmung wurde in dem gleich anschließenden Messfallenteil vorgenommen, wo zwei Kühlfallen MF, die parallel lagen, abwechselnd das durchströmende Gas von gebildetem Ammoniak befreiten. In diesen Fallen wurden 2 ml reinsten Wassers mit flüssigem Stickstoff eingefroren. Nachdem das Gas definierte Zeiten durchgelaufen war, wurde die Falle mittels zweier Hähne, zwischen denen sie lag, abgeschlossen und aufgetaut. Das kalte Ammoniak, das sich im inneren Rohr niedergeschlagen hatte, fiel durch seine höhere Dichte nach unten in das mittels eines Wasserbades schnell aufgetaute Wasser. Die Lösung lag zwischen zwei Platinelektroden, mit deren Hilfe der Widerstand der Lösung zu messen war. Die Fallen waren mit bekannten Ammoniakmengen geeicht worden. Ein Beispiel einer solchen Eichkurve ist in Abb. 2 zu sehen.

Zur Widerstandsmessung diente ein Leitfähigkeitsmesser der "Wissenschaftlich Technischen Werkstätten", Weilheim Typ LBR. Der Messstrom hatte 3000Hz, sodaß eine Polarisierung an den Elektroden



Messfalle, Abb. 3



Ofenkreis, Abb. 4

vermieden wurde.

Die Fallen (Abb.3) bestanden aus Ar-Glas, da die Platindrähte in die Wand eingeschmolzen werden mußten. Das Einsmelzen war notwendig, weil das einfrierende Wasser eine große Sprengkraft auf die Fallen ausübte, sodaß sie ab und zu neu zu eichen oder sogar zu verschmelzen waren.

Der günstigste Messbereich lag zwischen 100 und 1200 Gamma Ammoniak. Bei höheren Werten änderte sich der Widerstand mit der gelösten Ammoniakmenge zu wenig, und bei niedrigeren Werten wurde die Eichung ungenau. Darum war es notwendig, die für diese Ausbeute geeignete Katalysatormenge einzusetzen.

Das bei -196°C eingefrorene Wasser hatte einen Dampfdruck von weniger als 10^{-10} Torr, sodaß nicht zu befürchten war, daß Wasserdämpfe in größeren Mengen ins Synthesegas gelangten.

C₃) Die Gasreinigung.

Da der Katalysator gegen Wasser und Sauerstoff sehr empfindlich ist (Lit.31), mußte für reinste Gase Sorge getragen werden. Es wurden über einen reduzierten BTS-Turm aus Stahlflaschen 99,99%-iger Wasserstoff und 99,97%-iger Stickstoff über ein Blubberventil eingeleitet. Im Gaskreislauf befanden sich zur Sicherheit jedoch noch anschließend an die Messfallen eine Phosphorpentoxydfalle, die auch noch mit flüssigem Stickstoff gekühlt wurde, und dann ein BTS-Turm (Lit.32), der sämtlichen Sauerstoff bis auf 5 ppm herausnahm.

C₄) Der Reaktionsofen.

Der zum Heizen des Reaktionsrohres (Nr) verwendete Ofen wurde

durch einen Fallbügelregler auf konstanter Temperatur gehalten. Der Fallbügelregler wurde durch das Thermoelement (T), das in das Reaktionsrohr hineinragte, gesteuert (Abb.4).

C₅) Die magnetische Umlaufpumpe.

Zur Umpumpung des Gases wurde eine magnetische Kolbenpumpe verwendet, die Sog und Druck auf 4 Kugelventile übertrug. Die Ventile ließen den Gasstrom nur in einer Richtung passieren. Der Kolben, der einen Eisenkern enthielt, wurde durch 2 Spulen, die wechselweise betätigt wurden, durch magnetische Kraft auf und ab bewegt. Die elektrische Schaltung der Pumpe ist aus Abb.5 zu entnehmen.

Es soll an dieser Stelle auch auf Pumpen hingewiesen werden, die nach demselben mechanischen Prinzip arbeiten, aber einen anderen elektronischen Aufbau besitzen, der ein Relais überflüssig macht. Pumpen dieser Art leisten bis zu 500 NL/h und können in der Strömungsgeschwindigkeit variiert werden (Lit.33).

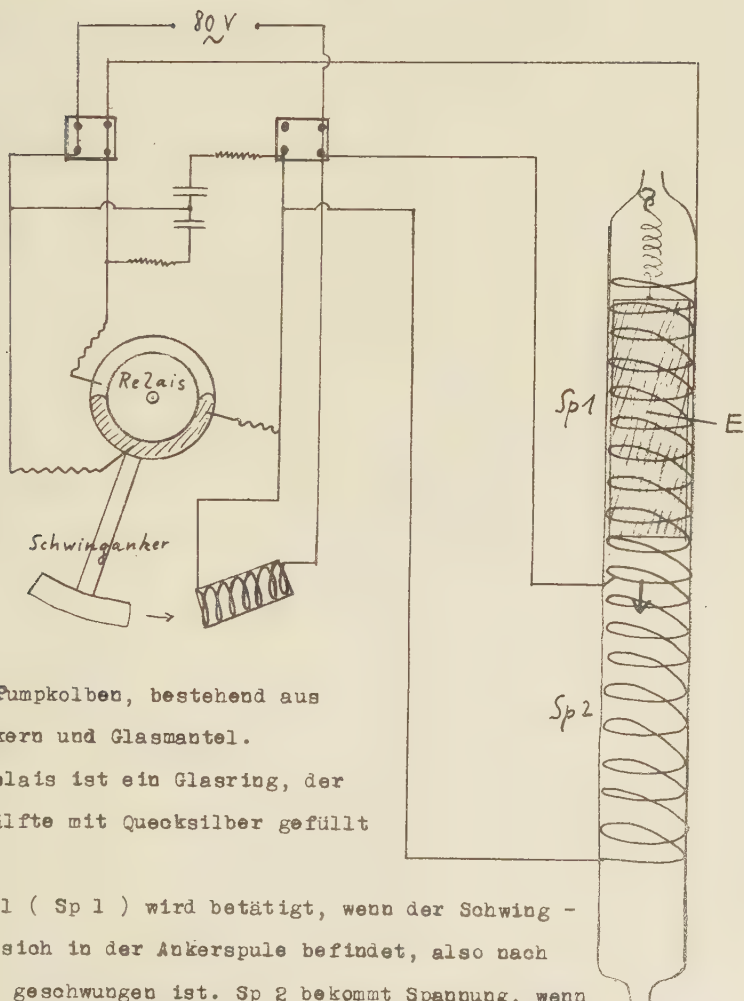
Wir unternahmen weiterhin einen Versuch eine Pumpe nach dem Ventilatorprinzip zu bauen. Die Leistung dieses Modells war aber unbefriedigend.

C₆) Die Ausführung der Messungen.

Zur Ausführung der Messungen wurde der Katalysator möglichst schon einige Stunden vorher in Synthesegasatmosphäre auf Mess - temperatur gebracht, damit sich die Oberfläche auf das bei dieser Temperatur herrschende Gleichgewicht einstellen konnte. Versuche, die nicht in dieser Weise vorbereitet waren, ergaben mit der Zeit stark veränderliche Ausbeuten. Wegen der geringen Ausbeute wurde

Abbildung 5

Magnetische Umlaufpumpe.



E = Pumpkolben, bestehend aus Eisenkern und Glasmantel.

Das Relais ist ein Glasring, der zur Hälfte mit Quecksilber gefüllt ist.

Spule 1 (Sp 1) wird betätigt, wenn der Schwinganker sich in der Ankerspule befindet, also nach rechts geschwungen ist. Sp 2 bekommt Spannung, wenn der Relaisanker in Linksschwingung ist, wie in der Abbildung gezeigt. Die Kondensatoren dienen zur Verminderung des Abreißfunken im Relais.

über längere Zeiten bei konstanter Temperatur das Produkt in den Messfallen aufzufangen. Die Messmethode war sehr langsam, sodaß pro Tag nur maximal zwei Punkte gemessen werden konnten. Am Beginn einer Messung wurde in die Messfallen frisches Wasser eingesetzt und die Fallen mit flüssigem Stickstoff eingefroren. Anschließend wurden die Fallen und der Ofenteil zunächst evakuiert, darauf diese Vakua mit frischem Synthesegas aus dem Kolben A gefüllt (s.Abb.1), der Kreislauf über eine Falle geschlossen und die Umlaufpumpe in Betrieb genommen. Nachdem das Gas bestimmte Zeiten durch die Falle gelaufen war, wurde der Gasstrom durch die andere Falle geführt und die erstere nun abgeschlossene Falle aufgetaut. Ein Temperaturbad stellte die Temperatur auf 20°C ein. Die vollständige Lösung des Ammoniaks dauerte meistens 1 - 2 Stunden. Der abgelesene Widerstandswert ergab aus der Eichkurve (s.Abb.3) die Ammoniakausbeute, die für die Arrhenius - kurven auf Gamma pro Stunde umgerechnet wurde.

III) Spezieller Teil.

A) Die Ergebnisse der Messungen.

In Tabelle 1 sind alle gemessenen Katalysatoren mit bemerkenswerten Daten zusammengefaßt. Die Nummern 1 - 7 sind Vorversuche, die sich insbesondere dadurch von den folgenden unterscheiden, daß die Katalysatoren 1 - 7 bei höherer Temperatur reduziert wurden. Die folgenden Kontakte 8 - 18 wurden alle bei etwa 500°C reduziert und zum Teil nach Sintern bei höherer Temperatur nochmals gemessen. Die günstigste Reduktionstemperatur betrug 500 - 550° C.

Die Ausbeuten und absoluten Reaktionsgeschwindigkeiten sind in Tabelle 2 zu finden.

Es wurden folgende Katalysatorgruppen gemessen:

1) Fe rein	Kat.Nr. 9, 14
2) Fe/K ₂ O 6,8%	Kat.Nr. 17
3) Fe/Al ₂ O ₃ 10% (+Ia ₂ O ₃)	Kat.Nr. 3, 7, 10, 15, 16
4) Fe/Al ₂ O ₃ + K ₂ O 1 - 2%	Kat.Nr. 1, 4, 5, 8, 11, 12
5) Fe/Al ₂ O ₃ + GeO ₂ 2%	Kat.Nr. 13
6) Al ₂ O ₃ + K ₂ O	keine Ausbeute

Aus den in den Abb. 6 bis Abb. 12 gezeigten Arrheniusgeraden

ergaben sich für:

	$q_m(\text{Kcal})$	B_m (für $k_0(\text{Molsec}^{-1}\text{g}^{-1})$)
1) Fe rein	13,5	- 3,38
2) Fe/K ₂ O	20,5	- 1,57
3) Fe/Al ₂ O ₃ (+Ia ₂ O ₃)	10-12	- 3,54
4) Fe/Al ₂ O ₃ +K ₂ O	13-15	- 3,40
5) Fe/Al ₂ O ₃ +GeO ₂	16-22	- 2,22

Tabelle 1

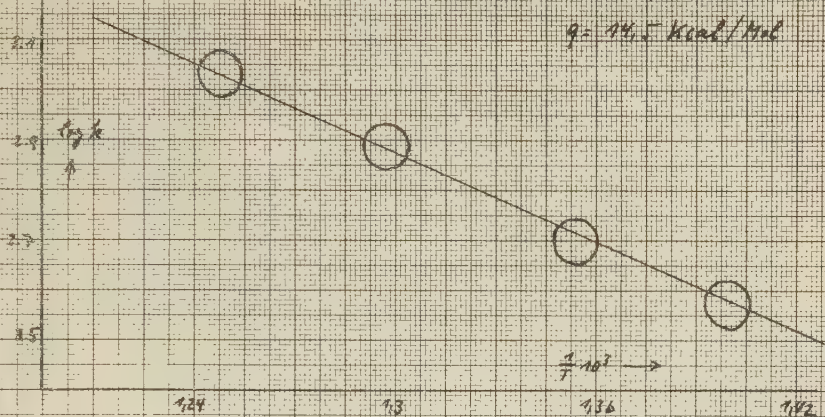
Katalysator	Vorbehandlung	q (Kcal)		Einwaage	B
		I	II		
1) BASF	Starke Sinterg. bis 850° C	14,5		Wochenlang strapaziert u. gesintert	
2) Fe	Messung unbrauchbar, da die Aktivität schwankte.				
3) Fe/Al ₂ O ₃	Sint. bis 850°C	17		1580 mg	- 1,89
4) Fe/Al ₂ O ₃ +1%K ₂ O	"	13		1065 mg	- 4,70
5) " 2% K ₂ O	"	18		1475 mg	- 1,23
6) Fe	Messung unbrauchbar, da die Aktivität schwankte.				
7) Fe/Al ₂ O ₃	Sint. bis 850°C	17		2273 mg	- 2,67
8) BASF	"	14,5	15	520 mg	- 3,14
9) Fe	I) bis 450° red. II) bei 560° ges.	8,2	13,5	90 mg	- 2,66
10) Fe/Al ₂ O ₃	Bis 600° gesint.	10		307 mg	- 5,0
11) BASF	50 h bei 600° C	14		104 mg	- 3,21
12) + 2% K ₂ O	I) 24 h bei 600° II) 50 h bei 580°	14,4	15	54 mg	- 2,97
13) + 2% GeO ₂	I) 40 h bei 520° II) 60 h bei 600°	16	22	150 mg	- 2,23
14) Fe	40 h bei 620° C	13,5		250 mg	- 4,10
15) Fe/Al ₂ O ₃	60 h bei 520° C	12		200 mg	- 3,72
16) " + 2% La ₂ O ₃	24 h b. 520° C	10		550 mg	- 4,41
17) Fe/K ₂ O 6,8%		20,5		255 mg	- 1,57

Manche Katalysatoren wurden nach der ersten Messung I in Synthesegasatmosphäre nochmals reduzierend gesintert und ergaben bei der zweiten Messung die unter II angegebene Aktivierungsenergie.

Aus den oben angegebenen Daten ist ein Zusammenhang zwischen der Zusammensetzung der Katalysatoren und der Aktivierungsenergie der Ammoniaksynthese zu entnehmen. Während Zugabe von Aluminiumoxyd

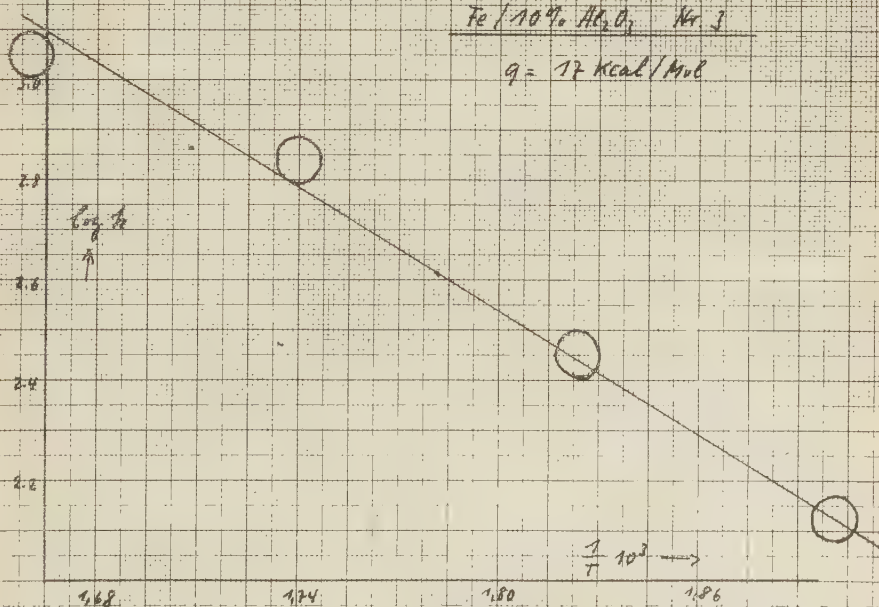
BASF-Katalysator Nr. 1

$q = 14,5 \text{ Kcal/Mol}$



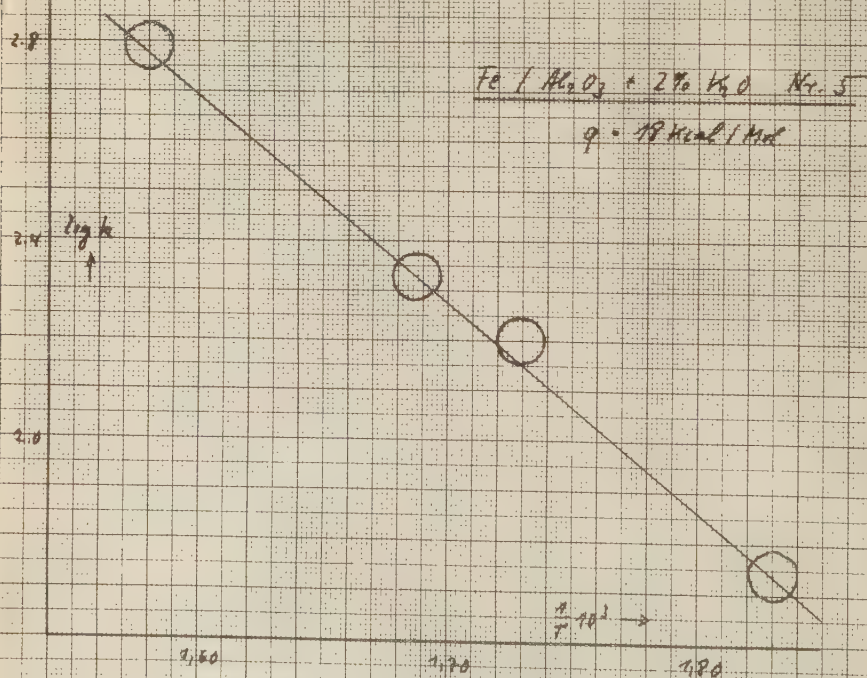
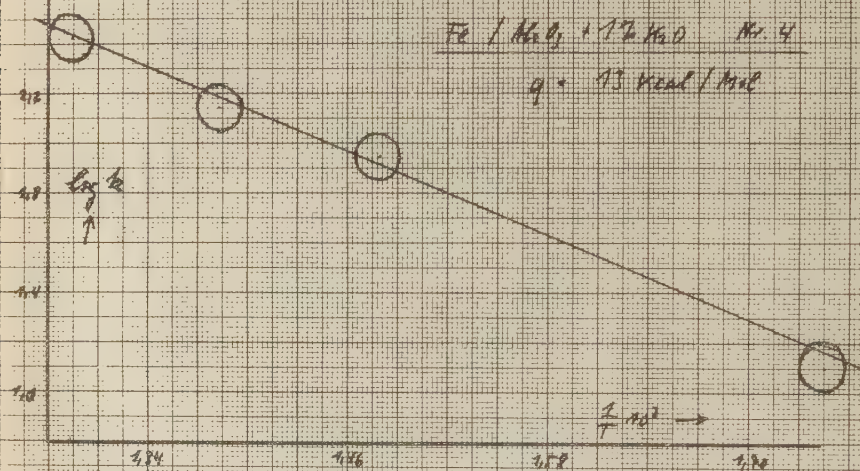
Fe / 10% Al_2O_3 Nr. 3

$q = 17 \text{ Kcal/Mol}$



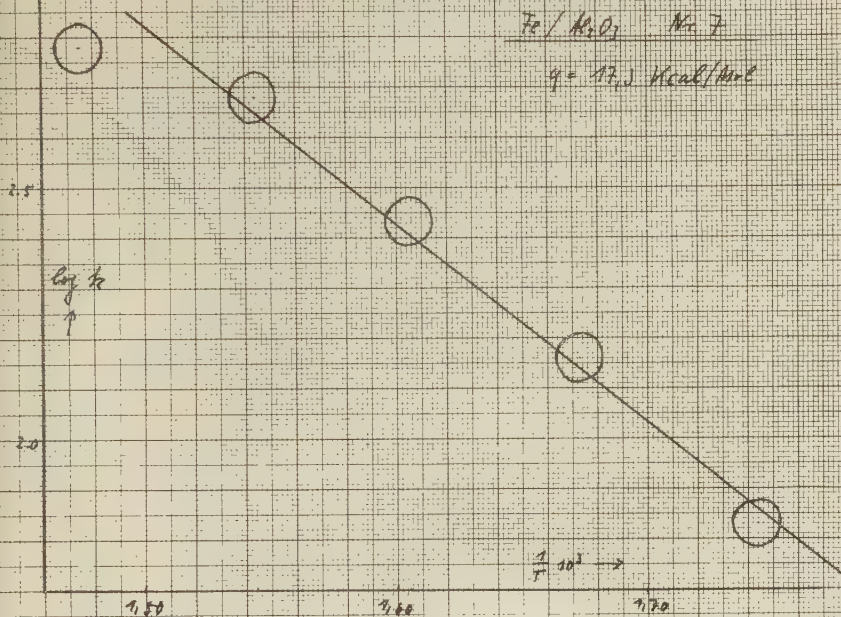
- 32 -

ADD. 7



Fe / H₂O₂ Nr. 7

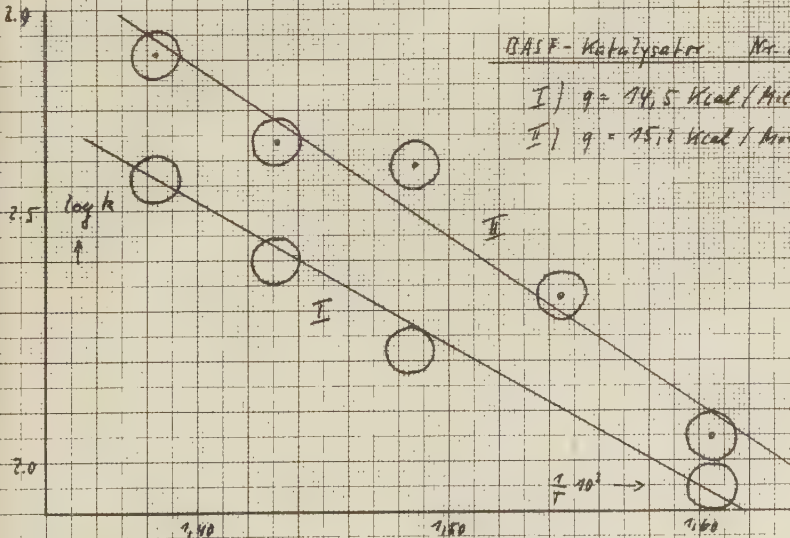
$q = 17,3 \text{ Kcal/Mol}$

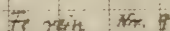


BASF-Katalysator Nr. 8

I) $q = 14,5 \text{ Kcal/Mol}$

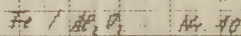
II) $q = 15,8 \text{ Kcal/Mol}$



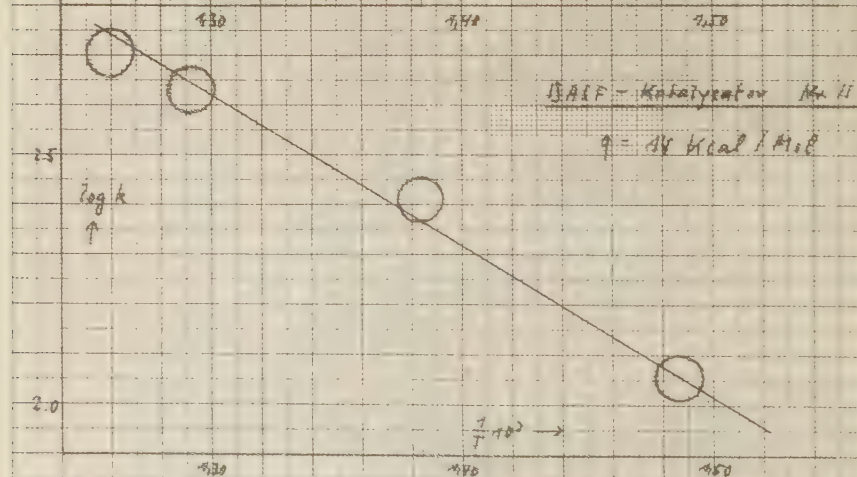


I) $q = 8,2 \text{ kcal / mol}$

5, $q = 11,5 \text{ kcal / mol}$



$\theta = 30^\circ$ Grad y Arc



DAF-Katalysator Nr. 11

$$Q = 48 \text{ kcal / mole}$$

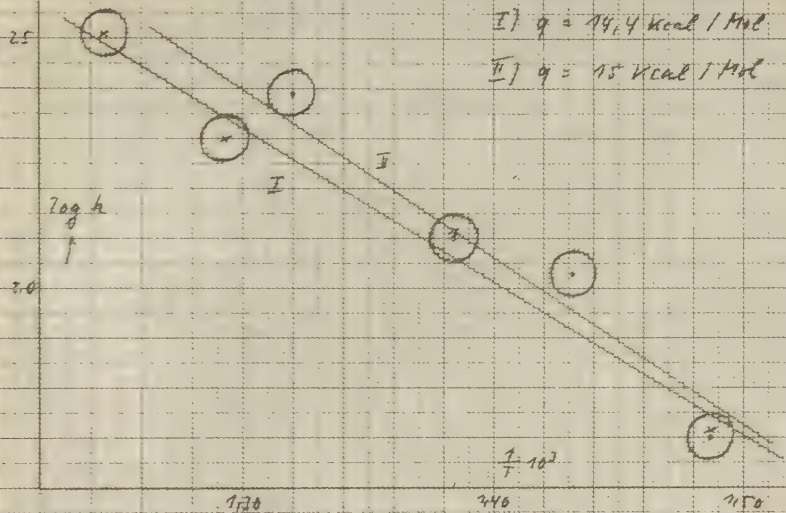
35

Abb. 10

Fe / Al_2O_3 + 2% H_2O Nr. 12

I) $q = 14,4 \text{ Kcal / Mol}$

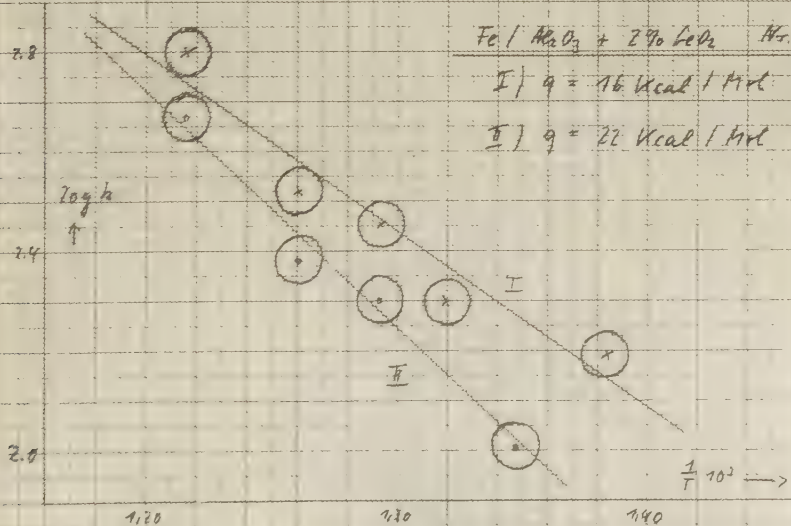
II) $q = 15 \text{ Kcal / Mol}$

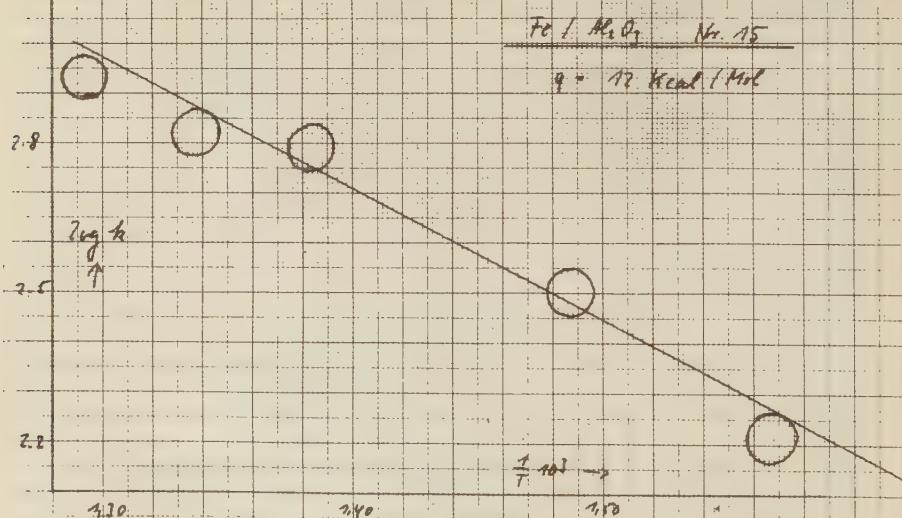
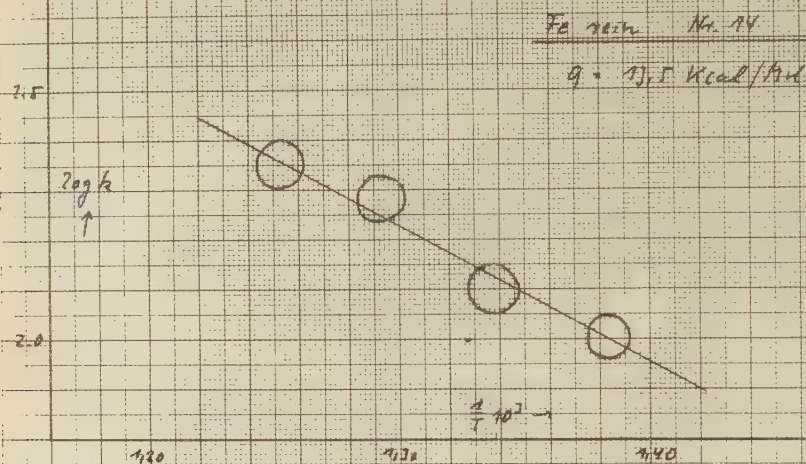


Fe / Al_2O_3 + 2% FeO Nr. 13

I) $q = 16 \text{ Kcal / Mol}$

II) $q = 22 \text{ Kcal / Mol}$



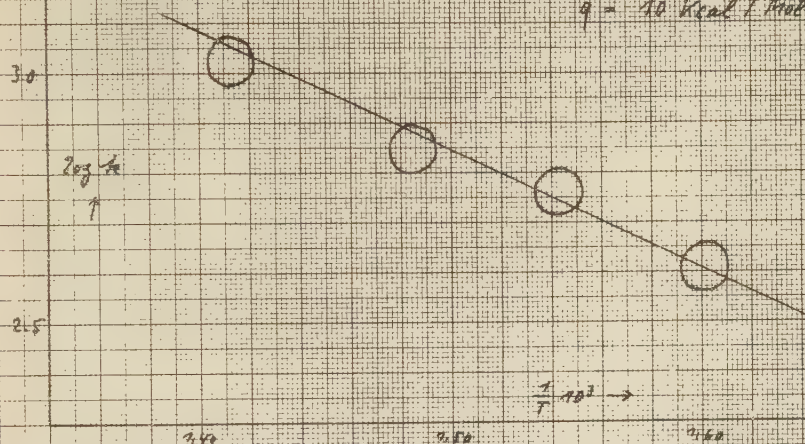


- 37 -

Abb. 12

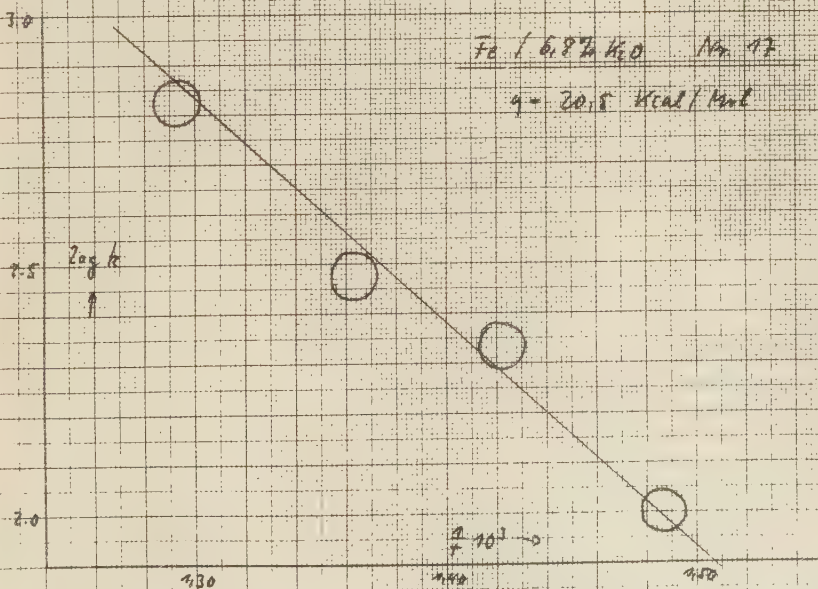
Fe / Al_2O_3 + 2% Ca_2O_3 Nr. 16

$q = 70 \text{ Kcal / Mol}$



Fe / 6.8% K_2O Nr. 17

$q = 20.8 \text{ Kcal / Mol}$



zu Eisen den Wert des reinen Eisens von 13,5 auf 10 - 12 Koal senkt, steigt die Aktivierungswärme mit Zugabe von Kaliumoxyd auf 13 - 15 Koal an. Der Wert für das Gemisch $\text{Fe/K}_2\text{O}$ liegt sogar noch wesentlich höher. Bei Katalysator Nr. 16 wurde der Einfluß des großen Lanthanions auf das Aluminiumoxyd untersucht. Es ergab sich kein Unterschied gegenüber den anderen Proben der Gruppe 3. Damit entfällt ein Effekt durch die Kationengröße. Der mit Germaniumoxyd dotierte Katalysator Nr. 13 zeigt eine außerordentliche hohe Aktivierungsenergie. Durch Nachsintern in Synthesegasatmosphäre stiegen die meisten Aktivierungsenergien an.

A.) Fehlerabschätzung.

Die Ausbeute bei einer Temperatur wurde in jeweils zwei Fällen bestimmt, die durchschnittlich um 10 - 20% voneinander abwichen. Der Fallbügelregler hielt die Temperatur auf $\pm 3^\circ \text{C}$ konstant. Die danach geschätzte Genauigkeit der Aktivierungsenergie beträgt dann etwa $\pm 8\%$. In den Kurven (Abb.6-12) ist versucht worden den Fehler darzustellen, indem der erfaßte Bereich gezeichnet wurde.

B) Diskussion der Ergebnisse.

1) Abhängigkeit der Aktivierungsenergie von der Zusammensetzung.

Wie wir in Teil I Abschnitt B gezeigt haben, muß die Ammoniak - synthese eine Akzeptorreaktion sein, in der der entscheidende Schritt ein Übergang von Elektronen des Katalysators an das Substrat ist. Der sich adsorbierende Stickstoff wird negativ. Im Sinne der Theorie des Einflusses der Elektronenkonzentration auf

die katalytische Wirksamkeit (Lit.35) bedeutet es eine Verbesserung des Katalysators, wenn dem Eisen noch Elektronen zugeführt werden, oder das Eisen im Gemisch mit den zugegebenen Oxyden in einer strukturellen Form vorliegt, die die Bildung der Chemisorptionsbindung begünstigt.

Der interessierende Teil des Katalysators sind nur die Bereiche, die innerhalb 10 bis 20 Angström an der Oberfläche liegen. Hier über ist aus Veröffentlichungen über den Ammoniakkontakt viel bekannt (s.S.11) und im großen und ganzen auch auf die hier hergestellten Stoffe anwendbar. Es ergab sich, daß die Eisenoberfläche zum großen Teil von den zugeschlagenen Oxyden überzogen sein muß, in die aber wieder Eisenmolekülgruppen eingelagert sind, entstanden aus den schwer reduzierbaren Mischspinellphasen. Diese Bereiche sollen die beste Aktivität entwickeln. Wir können durch Vergleich der Katalysatorgruppen 1 und 3 bestätigen, daß durch diesen Effekt eine Senkung der Aktivierungsenergie von 13,5 auf 10 Kcal eintritt. Der Halbleiter Aluminiumoxyd muß vor allem die eingelagerten Eisengruppen in der Weise beeinflussen, daß die Aktivierung des chemisorbierten Stickstoffs erleichtert wird. Wird, wie in Gruppe 4, noch Aluminiumoxyd mit Kaliumoxyd dotiert, so geht Aluminiumoxyd mehr oder weniger zur Defektelektronenleitung über und entzieht dem Eisen Elektronen. Im Leitungsband des Eisens wird dadurch die Fermikante gesenkt. Nun ist der Elektronenübergang von Eisen zu Stickstoff bei der Bildung der Chemisorptionsbindung erschwert, und die Aktivierungswärme steigt wie auch beobachtet an (auf 14 - 15 Kcal). Also ist Kalium schädlich, aber es verzögert, wie weiter unten gezeigt, die Sinterung des Aluminiumoxyds.

Hier soll noch erwähnt werden, daß die Ergebnisse von Krabetz in der BASF (s.S.12) durch die Verteilung der Komponenten bedingt

sein müssen. Während in unserer Arbeit der Kaliumoxydzuschlag zu Aluminiumoxyd zudosiert wurde, um die Halbleitereigenschaften zu verändern, hat Krabetz den direkten Einfluß von Kaliumoxyd auf die Eisenoberfläche studiert und hier eine Senkung der Aktivierungsenergie gefunden. Leider ist aus den Berichten der BASF keine genaue Herstellungsmethode bekannt geworden. Überhaupt sind Vergleiche schwierig, wenn hierüber nicht alle Einzelheiten bekannt sind.

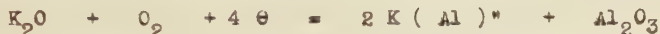
Wie in Tabelle 1 bei den Katalysatoren Nr. 8, 9, 12 und 13 auch gezeigt, haben die Katalysatoren die Tendenz, durch Sinterung eine Erhöhung der Aktivierungsenergie zu ergeben. Der Effekt liegt bei den Katalysatoren 9 und 13 deutlich außerhalb der Fehlergrenze, aber auch die anderen Zweitmessungen wiesen darauf hin. Die Gruppe der kaliumdotierten Kontakte bleibt auch nach Glühen bei höchsten Temperaturen (z.B. Kat. Nr. 8) bei konstanten Werten, während Gruppe 3, besonders aber Gruppe 5, empfindlich sind. Es können innerhalb der Gruppe 3 die bei 500 und 850° C hergestellten Kontakte verglichen und ein Anstieg von 10 auf 17 Kcal festgestellt werden (s. Tabelle 1, Nr. 3, 7, 10, 15, 16; vergl. auch Abb. 13).

Bei diesem Vorgang müssen Stellen höherer freier Energie, die durch den Strukturträger Aluminiumoxyd ermöglicht waren, verschwinden. Man kann diesen Vorgang durch eine Diffusionshemmung im Aluminiumoxyd durch Kaliumoxydeinbau erklären. Aus dem Fehlgleichgewicht und dem hierzu vorliegenden Massenwirkungsgleichgewicht



$$(\text{e})^3 / (\text{Al}^{\text{IV}}) = K / \text{PO}_2^{3/4} ;$$

ergibt sich bei Kaliumoxydeinbau ein Elektronenverbrauch.



Die hier auftretenden Symbole bedeuten nach Schottky:

- $\square$ = Gitterlücke
- e = Elektron
- $\bullet$ = negative Ladung

Damit verringern sich aber auch die Aluminiumfehlstellen, über die die Diffusion ermöglicht wird. Kalium hemmt also die Sinterung. Germanium muß als höherwertiges Ion als Aluminium den entgegengesetzten Effekt ergeben, wie auch die Beobachtung zeigt. Auch die starke Erhöhung der Aktivierungsenergie bei Katalysator Nr. 17 kann nur durch eine Verminderung der reaktionsfähigsten Stellen erklärt werden, indem in diesem Fall Kaliumoxyd große Teile der Oberfläche bedeckt haben muß.

Katalysator Nr. 5 fällt aus diesem Zusammenhang heraus.

2) Die Thetaregel.

Nach der Thetaregel (Lit.34) ist eine Zunahme des temperaturunabhängigen Faktors k_0 mit Zunahme der Aktivierungsenergie in der Arrheniusbeziehung

$$k = k_0 e^{-q/RT} ;$$

verbunden, sodaß insgesamt eine Kompensation auftritt. Um dies auch quantitativ zu prüfen, wurde anhand der umgeformten Arrheniusgleichung

$$\log k_0 = B = \log(\text{Ausbeute in Mol/sec})/\text{Grammeinwaage} + 0,4343 q (\text{cal}) / RT$$

der Häufigkeitsfaktor für alle gemessenen Geraden ausgerechnet und gegen die Aktivierungsenergie in Abb. 13 aufgetragen. Die berechneten Werte sind in Tabelle 2 zu finden.

Obwohl wir die Berechnung von $\log k_0$ auf die Gewichtseinwaage beziehen mußten, da wegen der kleinen Katalysatormenge die Oberfläche nicht bestimmt werden konnte, ergibt das Thetadiagramm nicht allzu starke Streuung der Punkte. Das zeigt, daß eine wesentliche Voraussetzung der Thetaregel erfüllt ist, daß nämlich die Katalysatoren untereinander vergleichbar sind.

Bei der Erörterung der Ergebnisse sind wir in letztem Kapitel nur von Gesichtspunkt der Aktivierungsenergie ausgegangen. Nun muß noch geklärt werden, ob tatsächlich der Katalysator mit der kleinsten Aktivierungsenergie der beste ist. Das ist bekanntlich dann erfüllt, wenn der gemessene Temperaturbereich unterhalb des Thetapunktes liegt, der als Schnittpunkt aller Arrheniusgeraden (bezogen auf gleiche Katalysatorgewichte) graphisch bestimmt werden kann. Genauer ist jedoch die Berechnung aus der Thetageraden (Abb. 13) nach der Formel:

$$\Theta = \frac{\Delta q}{\Delta B \cdot 4,57}$$

Zum Beispiel setzen wir ein $\Delta q = 19000 - 11750$ und

$\Delta B = 3 - 1$ und erhalten:

$$\Theta = \frac{19000 - 11750}{(3 - 1) \cdot 4,57} = 527^\circ \text{ C} ;$$

Die Thetatemperatur deckt sich gut mit der Reduktionstemperatur der meisten Proben. Da die gemessenen Kurven also unterhalb der Thetatemperatur liegen, besitzen die flachsten Geraden auch die höchste Aktivität. Damit steht fest, daß hier die Katalysatoren mit der kleinsten Aktivierungsenergie auch die besten sind.

Tabelle 2

Nr.	°C	Gamma/h	v(Mol/sec)	g	q(Kcal)	B
3	325	1000	$1,635 \cdot 10^{-8}$	1,58	17	- 1,89
4	400	80	$1,31 \cdot 10^{-9}$	1,07	13	- 4,70
5	350	234	$3,82 \cdot 10^{-9}$	1,48	18	- 1,23
7	400	710	$1,16 \cdot 10^{-8}$	2,27	17,3	- 2,67
8/I	400	188	$3,08 \cdot 10^{-9}$	0,52	14,5	- 3,11
8/II	400	310	$5,07 \cdot 10^{-9}$	0,52	15	- 3,14
9	400	500	$8,18 \cdot 10^{-9}$	0,09	13,5	- 2,66
10	400	107	$1,75 \cdot 10^{-9}$	0,307	10	- 5,0
11	400	112	$1,83 \cdot 10^{-9}$	0,104	14	- 3,21
12/I	400	56	$9,80 \cdot 10^{-10}$	0,054	14,5	- 3,07
12/II	400	60	$1,05 \cdot 10^{-9}$	0,054	15	- 2,87
13/I	450	141	$2,30 \cdot 10^{-9}$	0,15	16	- 2,97
13/II	470	100	$1,635 \cdot 10^{-9}$	0,15	22	- 1,48
14	450	100	$1,635 \cdot 10^{-9}$	0,25	13,5	- 4,10
15	400	295	$4,82 \cdot 10^{-9}$	0,20	12	- 3,72
16	400	740	$1,21 \cdot 10^{-8}$	0,55	10	- 4,41
17	400	100	$1,635 \cdot 10^{-9}$	0,25	20,5	- 1,57

Aus Abb.13 kann entnommen werden, daß die kaliumhaltigen Eisen-Aluminiumoxydkontakte auch nach Sinterung konstante Aktivierungsenergien und Aktivität behalten. Dagegen bewegen sich die Katalysatoren der Gruppen 3 und 5 (s.S.29) durch Sinterung auf der Thetageraden in Richtung höherer Aktivierungsenergien, werden also schlechter.

● Gruppe 3 u. 5 (S.S. 29) ungesintert

○ Gruppe 3 u. 5 gesintert (Fe/Al₂O₃ ; Fe/Al₂O₃ + FeO₂)

x Gruppe 4 (kaliumhaltig) ungesintert

⊗ Gruppe 4 gesintert

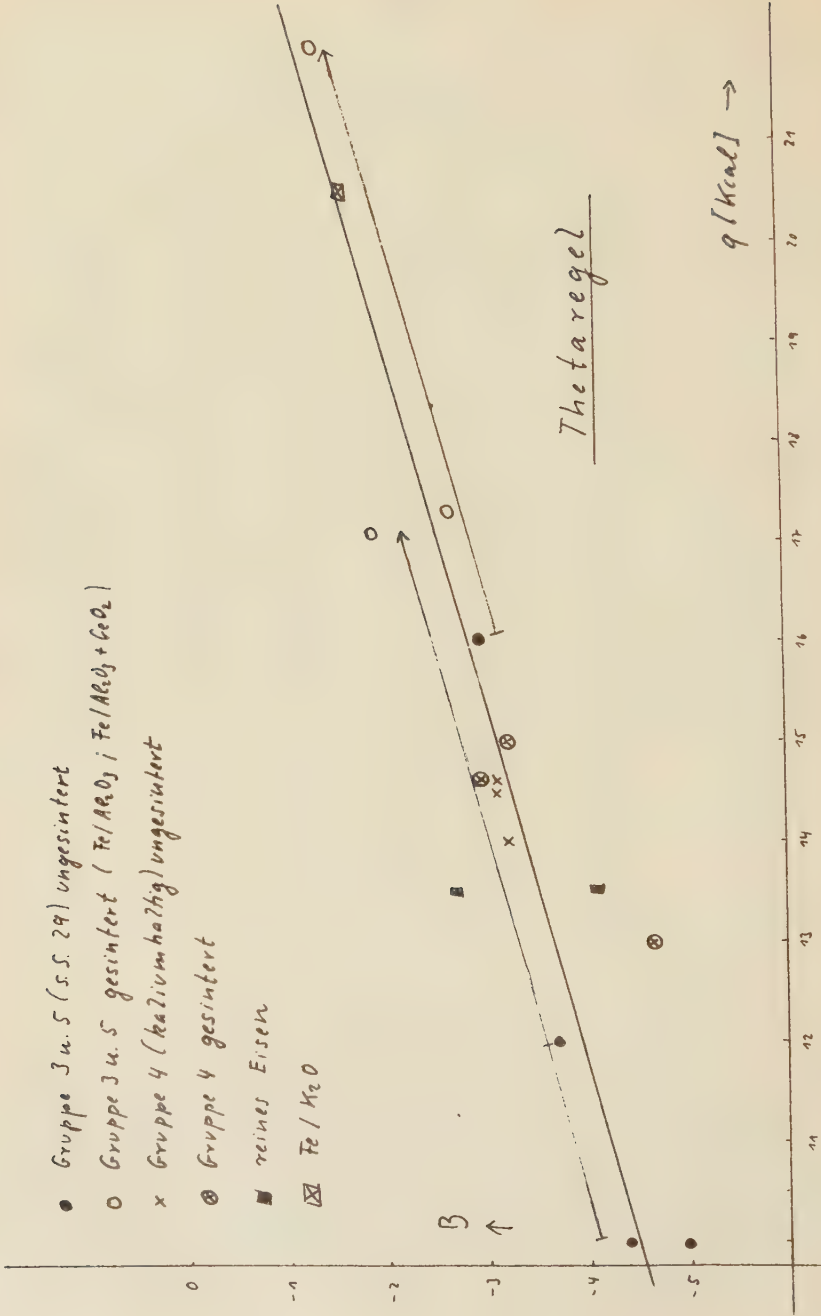
■ reines Eisen

⊠ Fe/K₂O

Thetaregel

q [Kcal] →

B ↑



C) Zusammenfassung.

In der vorliegenden Arbeit wurden katalytisch vergleichbare Katalysatoren anhand der Ammoniaksynthese untersucht. Die Katalysatoren variierten wir in der Zusammensetzung Metall/Halbleiter. Zur Durchführung der Reaktion wurde eine für Normaldruck geeignete Vakuumapparatur entwickelt, die das Synthesegas umpumpt, das gebildete Ammoniak für die Messung absondert und das Gas von vergiftenden Bestandteilen reinigt. Die an den Ofenteil anschließenden Messfallen konstruierten wir für Erfassung geringster Ammoniadmengen nach dem Prinzip der Leitfähigkeitsänderung durch Lösung geringer Elektrolytmengen in reinem Wasser.

Die Ergebnisse zeigen eine Abhängigkeit der Aktivierungsenergie der Reaktion von der Zusammensetzung der Katalysatoren und von der Sinterung. Bei Verminderung der Elektronenkonzentration des Aluminiumoxyds durch Kaliumoxyddotierung stieg die Aktivierungswärme der Reaktion um 2 - 3 Kcal an, da dadurch die Fermikante des Eisens gesenkt und so die Akzeptorreaktion der Stickstoffchemisorption gehemmt wurde. Aus Anwendung der Thetaregel ergibt sich jedoch, daß in dem Temperaturbereich unterhalb 530° C der Katalysator mit der kleinsten Aktivierungsenergie der beste ist, da er die höchste Aktivität besitzt.

Zur Rechtfertigung der in der Praxis geübten Kaliumoxydzugabe können wir jedoch unsere Ergebnisse an gesinterten Proben anführen, die als systematische Veränderungen der Aktivierungsenergie nach Sinterung zu höheren Werten erkannt wurden. Dieser Effekt erklärt sich zwanglos mittels der Diffusion in Festkörpern über Fehlstellen im Gitter. Der Strukturträger Aluminiumoxyd wird durch Einbau von Kaliumoxyd diffusionsgehemmt und vermag so Eisenbereiche großer freier Energie vor der natürlichen Sinteralterung

zu schützen. Der entgegengesetzte Effekt zeigte sich bei Germaniumoxydeinbau in Aluminiumoxyd.

Dieser Sintereffekt wurde in Abb.13 graphisch dargestellt. Die nicht mit Kaliumoxyd dotierten Katalysatoren wandern durch Sinterung auf der Thetageraden in Richtung höherer Aktivierungsenergien, werden also schlechter. Wir können somit von diesem Standpunkt die Zugabe von Kaliumoxyd zu dem Ammoniakkontakt befürworten.

Literaturverzeichnis

- 1) A.Mittasch, Geschichte der Ammoniaksynthese, Verlag Chemie
1951. (s.auch Lit.9)
- 2) W.Müller, Dissertation, Universität München 1957
- 3) G.M.Schwab u. J.Block, Z.phys.Chem. N.F.1, 42 (1954)
- 4) J.Block u. H. Chon, Z.Elektroch. 60, 912 (1956)
- 5) G.M.Schwab u. H.Schultes, Z.phys.Chem. (B) 9, 265
25, 411 (1934)
- 5a) K.Hauffe u.M., Z.phys.Chem. 201, 223 (1952)
- 6) D.Schultze, Dissertation, Universität München 1958
- 7) G.M.Schwab, J.Block u. D.Schultze, Angew.Chem. 71, 101 (1959)
- 8) A.Nielsen, Advances in Catalysis, Vol.V
- 9) A.Mittasch, Advances in Catalysis II, 81 (1950)
- 10) W.G.Frankenburg, Catalysis III, 180 - 260 (1955)
- 11) G.M.Schwab, H.Noller, J.Block, Handb. d. Katalyse V, 351 (57)
- 12) R.W.G.Wyckoff, E.D.Crittenden, J.A.C.S. 47, 2866 (1925)
- 13) A.Mittasch u. E.Keunecke, Z.Elektroch.ang.phys.Ch. 38, 666 (32)
- 14) M.Temkin u. W.Pyshew, J.phys.Chem. UDSSR 13, 851 (1939)
- 15) R.Brill, J.chem.Phys. 19, 1047 (1951)
- 16) Cl.Peters u. R.Krabetz, Z.Elektrochem. 60, 859 (1956)
(vergl. auch Lit.23)
- 17) C.Bokhoven, M.J.Gorgels, Trans.Farad.Soc. 55, 315 (1959)
- 18) J.T.Kummer u. P.H.Emmett, J.chem.Phys. 19, 289 (1951)
J.Phys.& Coll.Chem. 55, 337 (1951)
- 19) H.S.Taylor, J.P.MacGeer, J.A.C.S. 73, 2743 (1951)
- 20) R.Suhrmann, Advances in Catalysis VII, 303 ff (1955)
- 21) C.Bokhoven u. P.Zwietering, Catalysis III, 265 (1955)

- 22) R.Suhrmann, Angew.Chem. 71, 579 (1959)
- 23) G.M.Schwab u. R.Krabetz, Z.Elektrochem. 60, 855 (1956)
- 24) W.G.Frankenburger, Z.Elektrochem. 39, 276 (1933)
- 25) W.Hartmann, Z.Phys. 102, 709 (1935)
- 26) G.M.Schwab, J.Foitzik, A.Beer, Diplomarbeit 1960, Universität München, sowie persönl. Mitteilg.
- 27) E.Spenke, Elektronische Halbleiter, Springer Verlag 1956
- 28) G.M.Schwab u. R.Putzar, Chem.Ber. 92, 2132 (1959)
- 29) G.M.Schwab, Handb.der Katalyse V, 202 (1957)
- 30) F.Haber u. G.van Oordt, Angew.Chem. 44, 341 (1905)
F.Haber u. A.Maschke, Z.Elektrochem. 21, 128 (1935)
F.Haber, Z.Elektrochem. 13, 523
- 31) J.H.Almquist u. C.A.Black, J.A.C.C. 48, 2814 (1926)
- 32) M.Schütze, Angew.Chem 70, 697 (1958)
- 33) P.Jiru, Chem.listy 51, 1770 (1957), dort weitere Literatur.
- 34) G.M.Schwab u. E.Cremer, Z.phys.Chem. A 144, 243 (1929)
- 35) G.M.Schwab, Z.Elektrochem. 53, 274 (1949)

Inhaltsverzeichnis.

I) Allgemeiner Teil

- A) Einleitung
- B) Frühere Versuche zur Struktur und zum Mechanismus der Ammoniaksynthese.
- C) Die Dotierung der Halbleiterkomponente

II) Experimenteller Teil

- A) Experimentelle Grundlagen und Kinetik
- B) Herstellung der Katalysatoren
- C) Aufbau der Apparatur und Messmethode
 - C₁) Der Ofenteil
 - C₂) Der Analysenteil
 - C₃) Die Gasreinigung
 - C₄) Der Reaktionsofen
 - C₅) Die magnetische Umlaufpumpe
 - C₆) Die Ausführung der Messungen

III) Spezieller Teil

- A) Ergebnisse der Messungen
 - A₁) Fehlerabschätzung
- B) Diskussion der Ergebnisse
 - 1) Abhängigkeit der Aktivierungsenergie von der Zusammensetzung.
 - 2) Die Thetaregel
- C) Zusammenfassung

Literaturverzeichnis

Als Sohn des Augenarztes Dr. Wilhelm Putzar und seiner Frau Ursula Putzar wurde ich am 1.III.32 in Lauban/Schlesien geboren. Dort besuchte ich die Volksschule bis 1942 und das Gymnasium bis Anfang 1945. Nachdem wir unsere Heimat verlassen mußten, setzte ich meine Schulausbildung in Nördlingen/Schwaben fort und legte die Abiturprüfung dort 1951 ab. Seit 1951 studiere ich an der Universität München Chemie und möchte nun mit der Promotion das Studium abschließen.

